

# BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 10 DEC 2003	
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 47 848.1

**Anmeldetag:** 14. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** Bollig & Kemper GmbH & Co KG, Köln/DE

**Bezeichnung:** Durch intermolekulare oder intramolekulare Ver-  
netzung erhältliches Polyharnstoffmikrogel

**IPC:** C 08 G, C 08 J, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Stark

123/02008  
11. Oktober 2002

## „Durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung erhältliches Polyharnstoffmikrogel“

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mikrogel sowie dessen Verwendung in einer Mehrschichtlackierung, insbesondere bei der Serienlackierung von Automobilrohkarosserien.

10 Für die Serienlackierung von Automobilrohkarosserien wird im allgemeinen eine Mehrschichtlackierung aus insgesamt vier voneinander unterschiedlichen Schichten (Vierschichtaufbau) verwendet, wobei diese vier Schichten nacheinander in getrennten Lackieranlagen aufgetragen werden:

15 Die erste, direkt auf dem Autoblech befindliche Schicht ist eine elektrophoretisch aufgetragene Schicht (Electrocoatschicht, KTL-Schicht), die durch Elektrotauchlackierung - hauptsächlich kathodische Tauchlackierung (KTL) - zwecks Korrosionsschutz aufgebracht und anschließend eingebrannt wird.

20 Die zweite, auf der Electrocoatschicht befindliche und etwa 30 bis 40 µm dicke Schicht ist eine sogenannte Füllerschicht, die einerseits Schutz gegen mechanische Angriffe (Steinschlagschutzfunktion) bietet, andererseits einen ausreichenden Decklackstand gewährleistet, d.h. die rauhe Oberfläche der Rohkarosserie für die nachfolgende Decklackierung glättet und kleinere Unebenheiten ausfüllt. Die zur Herstellung dieser Füllerschicht verwendeten Lacke enthalten neben Bindemitteln auch Pigmente. Dabei hat die Benetzbarkeit der verwendeten Pigmente einen Einfluss auf den Decklackstand der gesamten Mehrschichtlackierung und auch auf den Glanz der Füllerschicht, wie er von einigen Automobilherstellern gefordert wird. Die Füllerschicht wird größtenteils durch Applikation mit elektrostatischen Hochrotationsglocken und anschließendem Einbrennvorgang bei Temperaturen über 130 °C erzeugt.

25 Die dritte, auf der Füllerschicht befindliche Schicht ist die Basislackschicht, die durch entsprechende Pigmente der Karosserie die gewünschte Farbe gibt. Der Basislack wird im herkömmlichen Spritzverfahren aufgetragen. Die Schichtdicke dieser herkömmlichen Basislackschicht liegt je nach Farbton zwischen etwa 12 bis 25 µm. Meistens wird diese Schicht, besonders bei Metallic-Effektlacken, in zwei Verfahrensschritten aufgebracht. In einem ersten Schritt erfolgt die Auftragung mittels elektrostatischer Hochrotationsglocken, gefolgt von einem zweiten Auftrag mittels pneumatischer Zerstäubung. Diese Schicht wird (bei Verwendung von wässrigem Basislack) mit Infrarotstrahlern und/oder durch Warmluftkonvektion zwischengetrocknet.

30

35

Die vierte und oberste, auf der Basislackschicht befindliche Schicht ist die Klarlackschicht, die meistens in einem Auftrag durch elektrostatische Hochrotationsglocken aufgetragen wird. Sie verleiht der Karosserie den gewünschten Glanz und schützt den Basislack vor Umwelteinflüssen (UV-Strahlung, Salzwasser, etc.).

5 Anschließend werden die Basislackschicht und die Klarlackschicht gemeinsam eingebrannt.

An einen in dieser Mehrschichtlackierung einsetzbaren wasserverdünnbaren Basislack bzw. einer daraus hergestellten Basislackschicht werden neben der farbgebenden  
10 Eigenschaft noch weitere, wesentliche Anforderungen gestellt:

Zum einen muss die Basislackschicht in ausgehärtetem Zustand zu einer optimalen Ausrichtung der als Effektpigmente verwendeten Aluminiumflakes führen. Diese unter dem Begriff „Flip/Flop-Effekt“ bekannte Eigenschaft ist für jede Metalliclackierung von entscheidender Bedeutung. Ein besonders guter „Flip/Flop-Effekt“ wird dann erreicht,  
15 wenn die plättchenförmigen Effektpigmente möglichst gleichmäßig in einem flachen Winkel zur Lackschicht ausgerichtet sind.

Darüber hinaus muss die Basislackschicht eine genau definierte Haftung zu den unter und über ihr befindlichen Lackschichten aufweisen. Damit hat der Basislack den entscheidenden Einfluss auf die Steinschlagbeständigkeit der resultierenden Mehrschichtlackierung von Automobilserienkarosserien. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Steinschlagbeständigkeit ein sogenanntes „k.o.-Kriterium“ ist, d.h. dass nur solche Mehrschichtlackierungen im Produktionsbetrieb eingesetzt werden dürfen, die zuvor den Steinschlagtest nach VDA bestanden haben. Dieser Test ist  
20 dann bestanden, wenn die fertige Mehrschichtlackierung bei einer genau definierten mechanischen Belastung Abplatzungen aufweist, die eine bestimmte Fläche nicht überschreiten und die auf eine Abtrennung der Basislackschicht von der darunter befindlichen Füllerschicht zurückzuführen sind. Folglich muss die Haftung der Basislackschicht so eingestellt werden, dass sie einerseits hoch genug ist, damit sich die Klarlackschicht nicht von ihr löst, dennoch aber so niedrig ist, um die Füllerschicht bei  
25 Steinschlag nicht mitzureißen, was ansonsten zu erheblichen Korrosionsschäden an der Automobilkarosserie führen würde.

Zum anderen muss der Basislack eine gute Verarbeitbarkeit aufweisen. Dass bedeutet, dass möglichst in einem Spritzauftrag eine so hohe Schichtdicke erzielt werden kann,  
30 dass eine ausreichende Farbdeckung sichergestellt ist. Werden für den stark deckenden Farbton Schwarz lediglich 17 µm Dicke der Basislackschicht für eine ausreichende Farbdeckung benötigt, so sind es für den weniger deckenden Farbton Weiß mindestens 45 µm. Eine solche Schichtdicke mit einem Spritzvorgang aufzutragen ist immer

noch ein erhebliches Problem, da die rheologischen Eigenschaften des wasserverdünnbaren Basislacks entsprechend vorhanden sein müssen.

Bei Basislacken mit Metalleffektpigmenten ist die zuvor beschriebene Problematik, d.h. bei einer üblichen Schichtdicke von etwa 18 µm eine ausreichende Standsicherheit zu gewährleisten, besonders deutlich. Ein in diesem Zusammenhang besonders kritischer Farbton ist Silbermetallic.

Unter dem Begriff "rheologische Eigenschaften" wird verstanden, dass der Lack einerseits beim Spritzvorgang, also bei hohen Schergeschwindigkeiten, eine so niedrige Viskosität hat, dass er leicht zerstäubt werden kann, und andererseits beim Auftreffen auf dem Substrat, also bei niedrigen Schergeschwindigkeiten, eine so hohe Viskosität hat, dass er genügend standfest ist und keine Läuferbildung zeigt. Je höher die Schichtdicke sein soll, um so größer ist das Problem, diese widersprüchlichen Eigenschaften zu vereinigen. Auch die Ausbildung eines ausgeprägten Metallic-Effektes hängt mit diesen Eigenschaften zusammen.

Diese grundsätzliche Problematik ist wohl auch der Grund, warum eine Vielzahl von Druckschriften sich mit speziell abgestimmten Bindemittelsystemen oder auch mit speziellen Additiven für wasserverdünnbare Basislacke beschäftigt.

Zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften und zur besseren Ausbildung des Metallic-Effektes werden besondere Additive beschrieben (EP-0 281 936). Hierbei handelt es sich um spezielle Schichtsilikate, die beträchtliche Mengen an Alkali- oder Erdalkalitionen enthalten. Diese Ionen führen oft wegen ihrer wasseranziehenden Wirkung zu einer schlechten Schweißwasserbeständigkeit im Gesamtaufbau einer Automobilbeschichtung.

Daher ist es ein Bestreben der Lackhersteller, solche Additive nach Möglichkeit zu vermeiden und als Bindemittel solche Polymere zu verwenden, die die gewünschten Eigenschaften von sich aus mitbringen, sogenannte "maßgeschneiderte" Polymere.

Einer der wichtigsten Vertreter dieser Spezies sind in wässriger Dispersion vorliegende vernetzte Polymermikroteilchen oder auch kurz „Mikrogele“ genannt.

Der Zusatz von Mikrogele bewirkt nicht nur eine Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, sondern hat auch einen erheblichen Einfluss auf die Standsicherheit des aufzutragenden Lacks, der Ausrichtung der Effektpigmente und die Haftung des Basislacks auf der darunter befindlichen Füllerschicht und somit einen entscheidenden Einfluss auf die Steinschlagbeständigkeit der Mehrschichtlackierung. Allerdings ist festzustellen, dass durch den Zusatz von Mikrogele nicht alle der zuvor genannten Eigenschaften positiv beeinflusst werden:

Besondere Mikrogele sind aus der EP 0 030 439 B1 und der EP 0 242 235 A1 bekannt. Die dort als vorteilhaft auch für Metallic-Lackierungen beschriebene wässrige Mikrogel-Dispersionen sind jedoch keine vollständig vernetzten Mikrogele sondern gehören zu den sogenannten „Core/Shell“- oder auch als „Kern/Schale“- bezeichneten Mikrogelen. Unter dem Begriff „Core/Shell-Struktur“ wird verstanden, dass das Polymerteilchen im wesentlichen aus zwei verschiedenen Bereichen aufgebaut ist: Der innere Bereich (Core) wird von einem äußeren Bereich (Shell) umgeben, wobei diese Bereiche eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung haben und daraus resultierend auch unterschiedliche physikalische Eigenschaften.

Der Kern dieses Mikrogeles ist erhältlich aus einer Mischung, die neben monofunktionellen Monomeren auch difunktionelle Monomere enthält. Die Vernetzung erfolgt unter Verwendung eines Emulgators. Anschließend wird dieses so vernetzte Mikroteilchen gemäß der EP 0 030 439 B1 mit einer Schicht aus nicht vernetztem Acrylpolymer überzogen und gefropft. Entsprechend der EP 0 242 235 A1 wird das vernetzte Mikroteilchen mit einer Schicht aus polymerisierbaren aromatischen Verbindungen überzogen.

Ferner ist in der EP 0 030 439 B1 beschrieben, die in wässriger Dispersion vorliegenden Mikrogele in eine nicht wässrige Phase zu überführen und für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen zu verwenden.

Auch aus der EP 0 038 127 B1, EP 0 029 637 A1 und der GB 2 159 161 A sind Mikrogele bekannt, die erhältlich sind durch Polymerisation geeigneter Monomere in Gegenwart eines Emulgators, beispielsweise N,N-Bis(hydroxyethyl)taurin.

Unter dem Begriff „Emulgator“ sind solche Verbindungen zu verstehen, die sowohl einen hydrophilen als auch einen hydrophoben Rest aufweisen. Emulgatoren bewirken eine Stabilisierung von Emulsionen, d.h. von dispersen Systemen von zwei nicht oder nur teilweise miteinander mischbaren Flüssigkeiten oder Phasen, von denen die eine in der anderen fein zerteilt ist. Eine weitergehende Definition solcher Verbindungen wird z.B. in „Römpps Chemie Lexikon“ (Bd. 2, 8. Auflage, 1981, S. 1126-1127) gegeben. Generell unterscheidet man zwischen ionischen, nicht-ionischen und amphoteren Emulgatoren. Für farbgebende Beschichtungszusammensetzungen werden Emulgatoren verwendet, die als hydrophilen Rest eine von Sulfonsäure stammende Gruppe und als hydrophoben Rest einen länger-kettigen Fettsäurealkylrest aufweisen.

Ein wesentlicher Nachteil der unter Verwendung eines Emulgators hergestellten Mikrogele besteht in dem Verbleib des Emulgators im fertigen Mikrogel, da letzteres, beispielsweise aufgrund der im Emulgator vorhandenen schwefelhaltigen Gruppierungen (Sulfonsäuregruppen), so für eine Vielzahl von Anwendungen nur mit erheblichen Nachteilen eingesetzt werden kann. So haben solche Mikrogele aufgrund des in ihnen

enthaltenen Emulgators. nachteilige Eigenschaften, beispielsweise im Hinblick auf deren Verwendung in wasserverdünnbaren Basislacken in der Automobilindustrie, insbesondere hinsichtlich der Wasserlagerung und Schwitzwasserbeständigkeit.

5 Auch die EP 0 502 934 beschreibt eine Mikrogeldispersion. Diese dient sowohl zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften, als auch zur Erhöhung der Gasungsstabilität von wässrigen Metallbasislacken. Die Herstellung dieser Mikrogeldispersionen erfolgt durch eine einstufige Polykondensation eines Polyesterpolyols mit einem Aminoplastharz (Melaminharz) in wässriger Phase.

10 Die Verwendung dieses Mikrogels in Basislacken bei der Lackierung von Automobilkarosserien hat aber den Nachteil, dass die Haftung zwischen der Basislackschicht und einer darauf befindlichen, aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry aufgetragenen Klärlackschicht nicht den von der Automobilindustrie vorgeschriebenen Anforderungen entspricht.

15 Ferner sind aus der DE 195 04 015 A1 Mikrogele bekannt, die durch Polymerisation einer ethylenisch monofunktionellen Verbindung (Polyacrylat), mit mindestens einer ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindung in Gegenwart eines Polyesters hergestellt werden. Der Polyester wirkt hierbei als Emulgator und Stabilisator.

20 Diese Mikrogele haben den Nachteil, dass die rheologischen Eigenschaften dieser Lacke nicht mehr den gesteigerten Anforderungen der Automobilindustrie entsprechen. Dies zeigt sich besonders deutlich hinsichtlich der Anforderungen an die Viskosität einerseits und an die Standsicherheit andererseits.

25 So ist es unter Verwendung dieser Mikrogele nicht möglich, einen wässrigen Basislack bereitzustellen, der bei einer Schergeschwindigkeit von  $1.000 \text{ s}^{-1}$  eine Viskosität von maximal  $120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  hat und dabei so standfest ist, dass die notwendigen Schichtdicken von  $20 - 30 \text{ }\mu\text{m}$  (in Abhängigkeit des jeweiligen Farbtons auch geringer oder höher) läuferfrei erreicht werden.

30 Des weiteren sind in der WO 00/63265 und der WO 00/63266 Mikrogele bekannt, die aus einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren erhältlich sind, wobei in einem ersten Schritt eine Polymerisation von ethylenisch monofunktionellen Verbindungen mit ethylenisch di- oder multifunktionellen Verbindungen in Gegenwart eines Polyesterpolyols, Polyurethans und/oder Polyacrylats durchgeführt wird. Als letzter Schritt wird  
35 das so erhaltene Produkt mit einem Vernetzer umgesetzt, so dass ein vollständig vernetztes Mikrogel erhalten wird. Dieses vollständig vernetzte Mikrogel wird dann Bindemittelformulierungen zugesetzt, die zwingend ein vernetzbares Bindemittel enthalten. Bei der Ausbildung des fertigen Lackfilms, beispielsweise unter Einbrennbedingung, wird dann das Bindemittel vernetzt – das der Bindemittelformulierung hinzugegebene

Mikrogel kann aufgrund fehlender Funktionalitäten an dieser Vernetzung nicht teilnehmen.

Ein Problem bei der Verwendung dieser nachträglich vernetzten Mikrogele ist, dass wasserverdünnbare Basislacke, die diese Mikrogele enthalten, auf Substraten aus Kunststoff keine ausreichende Haftung zeigen, um ohne Zwischen- oder Haftgrundschicht direkt auf eine Kunststoffoberfläche, beispielsweise auf Stoßfängern von Automobilen, lackiert zu werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines wasserverdünnbaren Mikrogeles, das in wasserverdünnbaren Basislacken, insbesondere für die Automobilindustrie, eingesetzt werden kann. Die daraus erhältlichen Mehrschichtlackierungen sollen die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik überwinden, insbesondere soll die farbgebende Schicht eine ausreichende Haftung auf Kunststoffsubstraten aufweisen und das Gesamteigenschaftsniveau der fertigen Mehrschichtlackierung soll den hohen Anforderungen der Automobilhersteller (insbesondere in Hinblick auf Appearance und Steinschlagbeständigkeit) genügen.

Darüber hinaus soll dieses Mikrogel insbesondere mit Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen und/oder Polyacrylaten gut kompatibel sein und besonders hochwertige Beschichtungen ergeben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer

- mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
- mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom;
- im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

aufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

Diese Aufgabe wird ebenso gelöst durch eine emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer

- mindestens drei verkappte NCO-Gruppen;

- 7 -

- mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen aktiven Wasserstoffatom;
- im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und
- mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe

aufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.

Die erfindungsgemäßen emulgatorfreien Mikrogeldispersionen sind wässrig und verleihen Beschichtungszusammensetzungen, die diese emulgatorfreie Mikrogeldispersionen enthalten, eine erhöhte Strukturviskosität, so dass eine ausreichende Stand-sicherheit bei der Applikation gewährleistet ist, wobei die resultierenden Beschich-tungszusammensetzungen sowohl chemisch als auch physikalisch härtbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet die Eigenschaft "wässrig", dass die erfindungsgemäßen Dispersionen keine oder nur untergeordnete Mengen an orga-nischen Lösemitteln enthalten. Untergeordnete Mengen sind solche Mengen, die die wässrige Natur der erfindungsgemäßen Dispersionen nicht zerstören.

Die Eigenschaft "strukturviskos" bedeutet, dass Beschichtungszusammensetzungen, die diese emulgatorfreie Mikrogeldispersionen enthalten, eine bei höheren Schubspan-nungen oder höherem Geschwindigkeitsgefälle kleiner ist als bei niedrigen Werten (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 546, "Strukturviskosität").

Diese Strukturviskosität ist zeitunabhängig. Diese Zeitunabhängigkeit bedeutet, dass der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit sowohl bei zu-nehmender Schergeschwindigkeit als auch bei abnehmender Schergeschwindigkeit identisch ist.

Dieses strukturviskose Verhalten trägt einerseits den Bedürfnissen der Spritzapplika-tion und andererseits auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absatzstabilität Rechnung:

Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen einer Beschichtungszu-sammensetzung, die die erfindungsgemäßen Mikrogel enthält, in der Ringleitung der Lackieranlage und beim Versprühen, nimmt die Beschichtungszusammensetzung einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an und gewährleistet auf diese Weise, dass die bereits auf der Substratoberfläche befindliche Beschichtungszusam-mensetzung eine verringerte Neigung zum Abfließen an senkrechten Flächen zeigt.



("Läuferbildung"). In gleicher Weise führt die höhere Viskosität im unbewegten Zustand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, dass ein Absetzen von gegebenenfalls vorhandenen festen Bestandteilen wie Pigmenten größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühren der während der Lagerzeit nur schwach abgesetzten festen Bestandteilen gewährleistet ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der filmbildenden Komponenten oder der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", Seiten 73 und 74) erfolgt, nicht jedoch bei den erfindungsgemäßen Mikrogelen. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Hitze oder durch Einwirkung aktinischer Strahlung unterstützt werden.

Im Gegensatz dazu bedeutet der Begriff "chemische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch chemische Reaktion (s. "Härtung von Kunststoffen" in Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl., 1983, S. 1602 f.). Üblicherweise wird die chemische Härtung durch Luftsauerstoff oder durch Vernetzungsmittel erreicht.

Bei dem für die vorliegende Erfindung verwendeten Polyesterpolyol handelt es sich um eine Verbindung, die erhältlich ist aus der Polykondensation von mindestens einem der zuvor beschriebenen Diole oder Polyole mit mindestens einer Polycarbonsäure oder deren Anhydrid.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, von denen Isophthalsäure und Trimellithsäureanhydrid vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische, aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure, Dodecandicarbon-

säure oder Dimerfettsäuren oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Geeignet sind auch die umesterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen oder Hydroxyalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure, Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder Crotonsäure. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen.

Als Diole sind 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entstandigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel  $(-\text{CO}-(\text{CHR})_m-\text{CH}_2-\text{O}-)$  aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte  $\epsilon$ -Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoffe sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich

auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherpolyole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel  $H-(O-(CHR)_o)_pOH$ , wobei der Substituent  $R$  = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index  $o$  = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index  $p$  = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

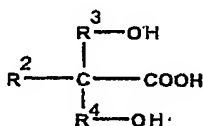
Die Polyetherdiole sollen einerseits keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane in Wasser anquellen. Andererseits können sie in Mengen verwendet werden, welche die nichtionische Stabilisierung der Polyurethane gewährleistet.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Poly(meth)acrylatdiole, Polycarbonatdiole oder Polyolefinpolyole wie POLYTAIL® der Firma Mitsubishi Chemical Group.

Unter der Bezeichnung „mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe“ werden solche Gruppen und/oder Segmente verstanden, die in wässriger Umgebung durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können. Durch Wahl der Art und der Menge solcher Gruppen kann die Säurezahl des Polymers und darüber die Säurezahl des resultierenden Mikrogels eingestellt werden.

Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen, die in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

Insbesondere stammen die funktionellen Gruppen, die in Anionen überführt werden können, aus Verbindungen, wie Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure, Dihydroxy-Cyclohexanmonocarbonsäure und 2,2-Dialkylolalkansäuren der Formel



in der  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen darstellt,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander jeweils lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt  $-\text{CH}_2-$ , darstellen. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylpropionsäure, 2,2-

Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugten Dihydroxyalkansäuren sind 2,2-Dimethylolpropionsäure und 9,10-Dihydroxystearinsäure.

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen sind Ammoniak oder Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, 2-Aminomethylpropanol, Dimethylisopropylamin, Dimethylisopropanolamin oder Triethanolamin. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin und/oder Triethylamin eingesetzt.

Unter dem Begriff „Neutralisieren“ wird verstanden, dass – bezogen auf das eingesetzte Neutralisationsmittel – ein theoretisch berechneter Neutralisationsgrad von mindestens 50 % eingestellt wird.

Der theoretisch zu bestimmende Neutralisationsgrad NG lässt sich nach folgender Formel errechnen:

$$\text{NG (in \%)} = \frac{\text{M Neutralisierungsmittel (in g)} \cdot 5.610.000}{(\text{SZ d. zuneutr. Festharzes} \cdot \text{M d. zuneutr. Festharzes (in g)} \cdot \text{MGW des Neutralisierungsmittels})}$$

Unter dem Begriff „Polyisocyanat“ wird hier und im folgenden eine Verbindung verstanden, die mindestens zwei NCO-Gruppen aufweist. Folglich fallen unter diese Definition auch Diisocyanate.

Unter der Bezeichnung „aktives Wasserstoffatom“ werden hier und im folgenden solche Wasserstoffatome verstanden, die unter den in der Polyurethanchemie üblichen Reaktionsbedingungen mit nicht verkappten NCO-Gruppen unter Bildung von Urethan- bzw. Harnstoffbindungen reagieren.

Bei dem mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom handelt es sich folglich um ein aus einer NH-Gruppe und/oder eine NH<sub>2</sub>-Gruppe stammendes Wasserstoffatom.

Sofern ein solches aktives Wasserstoffatom nicht an ein Stickstoffatom gebunden ist, stammt diese vorzugsweise aus einer OH-Gruppe.

Die für mindestens eine der Ausgangsverbindungen zwingenden verkappten NCO-Gruppen können erhalten werden, in dem man entsprechende freie NCO-Gruppen mit den üblichen, in der Polyurethanchemie bekannten Verkappings- oder Blockierungsmittel umsetzt.

Bei der erfindungsgemäßen Vernetzung ist festzustellen, dass das Verkappungsmittel unter Reaktionsbedingungen freigesetzt wird. Ebenfalls ist die Bildung vernetzter Teilchen eindeutig zu beobachten.

5 Ferner können IR-spektroskopisch Harnstoffbindungen im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, ein selektiver Nachweis ist insbesondere über kernresonanzspektroskopische Methoden möglich.

10 Hinsichtlich einer detaillierten Herstellung von Polyurethanen, deren Ausgangsprodukte sowie die Techniken und Verfahren zu deren Modifizierung, wie beispielsweise Kettenverlängerung, Vernetzung, wird auf die Literatur von D. Dieterich, „Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties“ in Progress in Organic Coatings, 9 (1981), S. 281 bis 340; „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Aufl., Band 21, S. 665 bis 716 und M.J. Husbands, et al. „A Manual of Resins for Surface Coatings“, (1987) SITA Technology, London, Band 3, S. 1 bis 15 59 verwiesen.

20 Der besondere Vorteil bei den erfindungsgemäßen emulgatorfreien Mikrogelen gemäß den zuvor beschriebenen Ausführungsformen ist, dass ihr Zusatz zu wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen eine deutliche und positive Verbesserung spezieller Eigenschaften bewirkt.

25 Grundsätzlich ist festzustellen, dass die rheologischen Eigenschaften der unter Verwendung dieser emulgatorfreien Mikrogeldispersion erhältlichen wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzungen gegenüber denen des Standes der Technik verbessert sind. So zeigt beispielsweise ein in der Automobilindustrie verwendbarer wasserverdünnbarer Basislack bereits bei Zusatz von 20 % an erfindungsgemäßer, emulgatorfreien Mikrogeldispersion – bezogen auf den Festkörperanteil der Beschichtungszusammensetzung – eine Viskosität von höchstens 100 mPa·s bei einer Scher- 30 geschwindigkeit von  $1.000\text{ s}^{-1}$ , wobei die Trockenfilmdicke der ausgehärteten Basislacksschicht 22  $\mu\text{m}$  beträgt, ohne dass Läufer zu beobachten sind.

35 Das erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogel eignet sich in besonderem Maße für die Herstellung und Formulierung wasserverdünnbarer Basislacke, insbesondere für solche, die in der Automobilindustrie eingesetzt werden.

Darüber hinaus verleiht die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogeldispersion der farbgebenden Beschichtungszusammensetzung eine ausreichende Haftung auf Kunststoffsubstraten.

Diese Eigenschaft ist besonders hervorzuheben, da dieser Lack in unveränderter Formulierung sowohl für metallische, vorbehandelte Substrate (Automobilkarosserien) als auch für Anbauteile für Automobile aus Kunststoff (z.B. Stoßfänger) verwendet werden kann. Hierdurch werden Farbtonabweichungen vermieden. Bisher war es für den Bereich industrieller Anwendungen oft erforderlich, ausgehend von wasserverdünnbaren Basislacken für die Serienlackierung von Automobilrohkarosserien, deren Haftung für Kunststoffsubstrate gezielt durch Zusatz von sogenannten „Haftvermittlern“ oder sogar durch zusätzliche Haftschichten zu erhöhen.

Die ausgezeichnete Haftung der das erfindungsgemäße Mikrogel enthaltenden Basislacke zeigt sich anhand des für die in der Automobilindustrie als Test für eine ausreichende Haftung etablierten „Dampfstrahltest“.

Des weiteren wird durch den Zusatz der erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion zu farbgebenden Beschichtungszusammensetzung das Gesamteigenschaftsniveau der fertigen Mehrschichtlackierung nicht negativ beeinflusst. So zeigt die fertige Mehrschichtlackierung ausgezeichnete Eigenschaften im Hinblick auf mechanische (Steinschlagbeständigkeit) und optische Kriterien (d.h. Orientierung der Effektpigmente).

Ferner ist bei den erfindungsgemäßen Mikrogeldispersionen eine ausgezeichnete Verwendbarkeit zusammen mit Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen, Polyacrylaten oder Mischungen aus Polyurethanen und Polyacrylaten festzustellen. Diese gute Verwendbarkeit zeigt sich insbesondere an den guten Haftungseigenschaften des resultierenden Lackfilms auf Kunststoffsubstraten. Beschichtungszusammensetzung aus einer Kombination von Bindemittelsystemen auf Basis von Polyurethanen und/oder Polyacrylaten und den erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersionen ergeben sehr hochwertige Beschichtungen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind mehr als 70 % der Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom unter Bildung von Polyharnstoffbindungen umgesetzt. Allen zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen ist gemeinsam, dass die in Dispersion vorliegenden Mikrogele größtenteils vernetzt sind.

Den Grad der Vernetzung der Mikrogele erkennt man am Gehalt der unlöslichen Anteile. Die unlöslichen Anteile werden mittels der sogenannten „THF-Methode“ bestimmt. Hierzu werden in ein Zentrifugenröhrchen ca. 1 g der Mikrogeldispersion eingewogen, mit 10 ml Tetrahydrofuran versetzt und ca. 1 Minute lang in einem Ultra-

schallbad homogenisiert. Dann wird mittels einer Zentrifuge mit Festwinkel-Rotor 15 Minuten lang bei 13.500 U/min zentrifugiert. Anschließend wird der Überstand vorsichtig abdekantiert und das Röhrchen in einem Laborofen 6 h lang bei 105 °C getrocknet. Nach Abkühlen des Röhrchens wird der Rückstand zurückgewogen. Die unlöslichen Anteile werden gemäß folgender Formel berechnet:

$$\% \text{ unlösliche Anteile} = \frac{\text{Rückstand} * 10000}{\text{Einwaage} * \% \text{ Festkörpergehalt der Mikrogeldispersion}}$$

Unter dem Begriff "größtenteils vernetzt" werden solche Mikrogele verstanden, die bezogen auf den vernetzten Teil einen Anteil an unvernetzten Polymeren von nicht mehr als 30 Gew.-% aufweisen.

Im Hinblick auf das erfindungsgemäße Mikrogel bedeutet dies, dass der vernetzte Kern dann als „größtenteils vernetzt“ bezeichnet wird, wenn er nicht mehr als 30 Gew.-% unvernetzte Bestandteile enthält.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Gruppe mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom, eine NH<sub>2</sub>-Gruppe.

Als Verbindungen mit mindestens einer NH<sub>2</sub>-Gruppe sind Diamine und Polyamine zu nennen, insbesondere solche mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan. Besonders bevorzugt sind Hydrazin und Adipinsäurebishydrazid.

Als Polyamine werden solche Verbindung verstanden, die zwei oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen. Beispiele geeigneter Polyamine sind im wesentlichen Alkylenpolyamine. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Beispiele für Polyamine sind zu nennen:

- Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer

oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen, die ggf. Substituenten aufweisen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben.

5 Entsprechend einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polymer.

- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 2.000;
- eine Säurezahl zwischen 10 und 30 mg KOH/g;
- als Hartsegment mindestens ein aus einem Diisocyanat stammendes Segment

10 auf.

Nach bisherigem Erkenntnisstand hat das zahlenmittlere Molekulargewicht einen erheblichen Einfluss auf die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikro-

15

Geldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung. Ganz allgemein bewirkt ein höheres zahlenmittleres Molekulargewicht eine Erhöhung der Vernetzungspunkte innerhalb des Mikrogels (d.h. die Maschenweite des Polymers wird erhöht).

Wichtig hierbei ist jedoch, dass auch bei einem hohen zahlenmittleren Molekulargewicht eine ausreichende Stabilität der Dispersion bei einem für die Stabilisierung in Wasser ausreichenden Neutralisationsgrad gewährleistet ist.

20

Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Triol 3 bis 24 Kohlenstoffatome auf.

25

Als Triole sind zu nennen: Glycerin, 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Trimethylol-ethan, 1,2,4-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol und Trimethylolpropan.

Bevorzugt ist Trimethylolpropan.

30

Gemäß einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polyol 3 bis 12 Kohlenstoffatome auf.

Als Polyole sind zu nennen Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, sowie hydroxylierte epoxidierte Lein- oder Sojaöle.

Bevorzugt ist Di-Trimethylolpropan.

35

Insbesondere durch die Verwendung von Triolen oder Polyolen wird eine höhere Funktionalität des Präpolymers gewährleistet, so dass eine erhöhte Vernetzung erzielt wird, was sich in verbesserten rheologischen Eigenschaften der diese Mikrogeldispersionen enthaltenden Beschichtungszusammensetzungen zeigt.



Entsprechend einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das lineare und/oder verzweigte Polyesterpolyol aus der Polykondensation einer Polycarbonsäure mit mindestens einem Diol oder Polyol erhältlich ist.

5 Als Dirole hierfür sind zu nennen Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bi-cyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol, 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol, Trimethylolpopanmonoallylether oder Dimerdiol (Unichema).

Als Diol oder Polycarbonsäure können die zuvor beschriebenen Verbindungen gewählt werden.

20 Entsprechend einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das lineare oder verzweigte Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 300 und 4.000 und eine Hydroxylzahl zwischen 28 und 580 auf.

25 Durch Wahl eines geeigneten niedermolekularen Polyols und eines langkettigen, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyols wird eine hohe Vernetzungsdichte erzielt, wobei der Abstand der jeweiligen Vernetzungszentren so ausreichend hoch ist, dass die rheologischen Eigenschaften positiv beeinflusst werden.

30 Es ist aber auch möglich, anstelle eines Polyesterpolyols ein Polyetherpolyol zu verwenden.

35 Die verkappten NCO-Gruppen, gleich oder verschieden, stammen aus der Reaktion mit einer Verbindung, die wiederum aus der Umsetzung eines Polyisocyanats mit einem geeigneten Verkappungsmittel resultiert. Synonym mit dem Begriff „Verkappungsmittel“ ist der Begriff „Blockierungsmittel“.

Als Polyisocyanate eignen sich alle Verbindungen, die bei der Herstellung von wasser-  
verdünnbaren Basislacken Verwendung finden. Als Beispiele für solche Polyisocyanate  
sind zu nennen:

- aliphatische Diisocyanate wie 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan) (4,4'-  
Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W), Hexamethylendiisocyanat (HMDI,  
1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-  
1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI,  
trans,-trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan);
- aromatische Triisocyanate wie Tris(4-isocyanatophenyl)methan (Desmodur R),  
1,3,5-Tris(3-isocyanato-4-methylphenyl)-2,4,6-trioxohexahydro-1,3,5-triazin (Des-  
modur IL); Addukten aus aromatischen Diisocyanaten wie das Addukt von 2,4-  
Toluyldiisocyanat (TDI, 2,4-Diisocyanatotoluol) und Trimethylolpropan (Desmo-  
dur L); und/oder
- aliphatische Triisocyanate wie N-Isocyanatohexylaminocarbonyl-N,N'-bis(iso-  
cyanatohexyl)harnstoff (Desmodur N), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)-  
hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur N3300), 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(5-isocyanato-  
1,3,3-trimethylcyclohexylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin (Desmodur Z4370).

Besonders gute Ergebnisse werden erhalten aus der Umsetzung eines Diisocyanats  
wie 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan) (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat,  
Desmodur W), Hexamethylendiisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur  
H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclo-  
hexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans,-trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan) mit  
einem Verkappungsmittel, insbesondere mit Methylethylketoxim, stammen.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung von TMXDI (m-Tetramethylxylylendiiso-  
cyanat), das nach Umsetzung mit einem Verkappungsmittel die verkappten NCO-  
Gruppen einbringt.

Unter dem Begriff „Verkappungsmittel“ werden solche Verbindungen verstanden, die  
mit den NCO-Gruppen eines Polyisocyanats in der Weise reagieren, dass das auf  
diese Weise verkappte Polyisocyanat bei Raumtemperatur gegenüber Hydroxylgrup-  
pen beständig ist. Bei erhöhten Temperaturen, in der Regel im Bereich von etwa 90 bis  
300 °C, reagiert das verkappte Polyisocyanat unter Abspaltung des Verkappungsmit-  
tels.

Für die Verkappung (oder auch Blockierung) der Polyisocyanate können beliebige  
geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwen-  
det werden. Beispiele dafür sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-,  
Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und  
Laurylalkohol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbi-

nol. Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen wirken.

Andere geeignete Verkappungsmittel sind Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxyamelsäureester. Bevorzugte Verkappungsmittel sind Malonester, Acetessigester und  $\beta$ -Diketone.

Die verkappten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man das Verkappungsmittel in ausreichender Menge mit dem organischen Polyisocyanat umsetzt, so dass keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind

- a) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, tert.-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-Hydroxytoluol;
- b) Lactame, wie  $\epsilon$ -Caprolactam, Valerolactam, Butyrolactam oder  $\beta$ -Propiolactam;
- c) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- d) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- e) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- f) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- g) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- h) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- i) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- j) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- k) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- l) Imine wie Ethylenimin;

- 5 m) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorhexanonoxime;
- 5 n) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- 5 o) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 10 p) substituierte Pyrazole, insbesondere Dimethylpyrazol oder Triazole; sowie
- 10 q) Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist als Verkappungsmittel Methylethylketoxim.

- 15 Um der Gefahr des Gelierens zu begegnen, können die zuvor beschriebenen Polyisocyanate teilverkapt werden.

Hierunter versteht man die Umsetzung des Polyisocyanats mit einem Verkappungsmittel im Unterschuss. Hierdurch wird allerdings nicht das gesamte Polyisocyanat teilverkapt. Die auf diese Weise erhältliche Mischung aus teilverkaptten Polyisocyanat und restlichen, nicht verkaptten Polyisocyanat wird dann anschließend mit den anderen Komponenten zur emulgatorfreien Mikrogeldispersion umgesetzt.

- 20 Neben den zuvor beschriebenen Ausführungsformen kann das Mikrogel in seinem Backbone auch sonstige Struktureinheiten oder Segmente aufweisen, die aus den üblichen, in der Lackchemie verwendeten Ausgangskomponenten stammen.
- 25 So kann beispielsweise das Präpolymer Polyurethansegmente enthalten, die aus den zuvor beschriebenen, nicht verkaptten Polyisocyanaten und Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen (z.B. Diole, Polyesterpolyole, Polyether) stammen.

- 30 Ebenfalls bevorzugt wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, in der die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus Dimethylolproplionsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und/oder aus einem Polyesterpolyol mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe stammt.

- 35 Diese speziell ausgewählten Verbindungen verleihen der Dispersion eine deutlich verbesserte Stabilität.

Die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus einem Polyesterpolyol kann im statistischen Mittel mindestens eine freie Carboxylgruppe pro Molekül aufweisen, die insbe-

sondere aus Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Dimethylolpropionäure oder Dihydroxystearinsäure stammt.

Somit wird die für die Stabilität der Dispersion maßgebliche Funktionalität über eine zusätzliche Verbindung eingebracht, so dass die Gefahr des Gelierens während der Herstellung des Präpolymers verhindert und gleichzeitig eine erhöhte Funktionalität der Präpolymerbausteine erreicht wird.

Ebenfalls kann die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus einem Diamin bzw. Polyamin stammen.

Hierdurch wird erreicht, dass der Backbone des aus dem und/oder den Polymeren weitere funktionelle Gruppen enthalten kann, die eine stärkere Vernetzung ermöglichen, ohne dass die Stabilität der Dispersion negativ beeinflusst wird. Denn mit einer steigenden Funktionalität des Präpolymeren wird die Gefahr des frühzeitigen Gelierens erhöht. Die Einführung der zur Anionenbildung befähigte Gruppe durch das Kettenverlängerungsmittel ermöglicht ein Einbringen der für die Stabilität der Dispersion entscheidenden Gruppe zu einem Zeitpunkt, wo eine Vernetzung des Präpolymeren nicht zu erwarten ist.

Es ist aber auch möglich, dass die Verbindung mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe darüber hinaus noch weitere funktionelle Gruppen aufweist, wie es z.B. bei aminogruppenhaltigen Verbindungen der Fall ist. In diesem Zusammenhang sind als Beispiele  $\alpha,\delta$ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoesäure, 2,4-Diaminotoluol-sulfonsäure-(5) und 4,4'-Diamino-diphenylethersulfonsäure zu nennen. Diese Verbindungen bewirken einen Einbau der zur Anionenbildung befähigten Gruppe und weisen gleichzeitig ein an einem Stickstoffatom gebundenes, aktives Wasserstoffatom auf, das mit der verkappten NCO-Gruppe des Polymer A unter Freisetzung des Verkapungsmittels und unter Bildung einer Harnstoffbindung reagiert.

Sofern die Gefahr des Gelierens während der Herstellung der Ausgangspolymere verringert werden soll, werden solche emulgatorfreien Mikrogeldispersionen bevorzugt, bei denen die zur Anionenbildung befähigte Gruppe ausschließlich aus dem Diamin bzw. Polyamin stammt.

Natürlich haben auch weitere, dem Fachmann bekannte Einflüsse (Menge und Art des Lösemittels, Natur der Bausteine des Backbones und deren Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung) einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Gefahr des Gelierens.

Die zur Anionenbildung befähigte Gruppe kann auch ausschließlich aus dem Diamin bzw. Polyamin stammen, und es ist vorteilhaft, dass diese zur Anionenbildung befähigte Gruppe eine Sulfonsäuregruppe ist.

Als bevorzugte Verbindungen in diesem Zusammenhang sind Diaminoalkylsulfonsäureverbindungen zu nennen.

Besonders bevorzugt ist es, wenn hierbei höchstens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe pro 8.000 zahlenmittlere Molgewichtseinheiten vorhanden ist.

Hierdurch können die rheologischen Eigenschaften der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogele dispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung noch weiter verbessert werden.

Darüber hinaus wird eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt, in der das zahlenmittlere Molekulargewicht des Präpolymers bei höchstens 10.000, vorzugsweise zwischen 3.000 und 7.000, liegt.

Hierdurch wird ein optimaler Bereich für einen ausreichend hohen Vernetzungsgrad bei gleichzeitig genügend hoher Maschenweite erzielt.

Nach bisherigem Erkenntnisstand hat das zahlenmittlere Molekulargewicht einen erheblichen Einfluss auf die Rheologie der die erfindungsgemäße, emulgatorfreie Mikrogele dispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung.

Ganz allgemein bewirkt ein höheres zahlenmittleres Molekulargewicht eine Erhöhung der Vernetzungspunkte innerhalb des Mikrogeles (d.h. die Maschenweite des Polymers wird erhöht).

Wichtig hierbei ist jedoch, dass auch bei einem hohen zahlenmittleren Molekulargewicht eine ausreichende Stabilität der Dispersion bei einem für die Stabilisierung in Wasser ausreichenden Neutralisationsgrad gewährleistet ist. Selbst bei 100-%tigem Neutralisationsgrad können Mikrogele erhalten werden.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Form der Erfindung weist das Mikrogele eine Säurezahl zwischen 10 und 30 mg KOH/g auf.

Somit wird einerseits eine genügende Stabilität in Wasser und andererseits eine nicht übermäßig hohe Hydrophilie erzielt, d.h. die resultierenden Lacke zeigen keine unzureichende Schweißwasserbeständigkeit.

Entsprechend einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vernetzung in Gegenwart eines zusätzlichen Polymeren mit einer OH-Zahl zwischen 30 und 400 und einer Säurezahl zwischen 1 und 150 durchgeführt, wobei das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyester und Polyurethane.

Bei dieser erfindungsgemäßen Ausführungsform kann das hydroxylgruppenhaltige Polymer an der Vernetzung zum Mikrogele teilnehmen.

Sofern dieses Polymer wasserverdünnbar ist, wird dieses Polymer nach der Lösungspolymerisation unter den an sich bekannten Maßnahmen in Wasser dispergiert. Andernfalls wird aus dem nicht in Wasser verdünnbaren Polymer zusammen mit dem noch nicht in Wasser dispergierten Polymeren eine Vormischung gebildet, die dann einer Dispergierung in Wassern unterzogen wird.

Dieses Polymer kann in einer Menge zwischen 5 und 30 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper der gesamten Beschichtungszusammensetzung zugesetzt werden.

Die entsprechende Säurezahl des zusätzlichen Polymeren wird durch Einbau einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe in an sich bekannter Weise erzielt.

Diese Ausführungsform führt zu einer weiteren Verbesserung der Standsicherheit und Ausrichtung der Effektpigmente.

Darüber hinaus wird die Haftung der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung gesteigert.

Geeignete Polyacrylate sind dabei erhältlich durch Lösungspolymerisation von hydroxylgruppenhaltigen Monomeren und Alkyl(meth)acrylaten sowie gegebenenfalls (Meth)acrylsäure, Styrol und/oder ethylenisch ungesättigte Monomere.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Monomere sind im folgenden ausführlich beschrieben.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere können alle Monomere mit mindestens einer polymerisierbaren Doppelbindung verwendet werden, wie sie im folgenden ausführlich beschrieben sind.

Als Lösungsmittel für diese Lösungsmittelpolymerisation werden nicht hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel verwendet, besonders bevorzugt Ketone, wie z.B. Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Methylamylketon.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyester sind solche, wie sie unter der folgenden Beschreibung der Polyesterpolyole aufgeführt sind.

Geeignete Polyurethane sind erhältlich aus der Umsetzung mindestens eines Diols, Polyols, Polyethers und/oder ein Polyesterpolyols mit mindestens einem Polyisocyanat im Sinne der vorliegenden Erfindung.

Bei einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Vernetzung zusammen mit einer Emulsionspolymerisation durchgeführt, unter Verwendung

- mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, und
- mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.

5

Die daraus hergestellten, in Dispersion befindlichen Mikrogele zeigen eine weitmaschige Vernetzungsdichte. Ein besonderer Vorteil einer solchen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion liegt in einer nochmals verbesserten Orientierung der Effektpigmente, erhöhten Haftung und verbesserten Standsicherheit.

10

Hierdurch können die rheologischen Eigenschaften der die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung noch weiter verbessert werden.

15

Bei dieser Ausführungsform kann die hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung oder die über diese hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung verknüpfte Emulsionspolymerisat an der Vernetzung zum Mikrogel teilnehmen. Die so hergestellten Mikrogele zeigen keine Core/Shell-Struktur.

Monomere mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung, die keine Hydroxylgruppe aufweisen, sind beispielsweise

20

- vinylaromatische Verbindungen, wie z.B. Vinyltoluole,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-ter.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und m-Vinylphenol, insbesondere bevorzugt Styrol;
- Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, iso-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat,  $\alpha$ -Ethylhexyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat und Ethyltriglykol(meth)acrylat; Cyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat;

25

30

- Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;
- Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin, N-Methyliminoethylacrylat oder tert.-Butylaminoethylmethacrylat;
- N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat oder -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat oder -methacrylat;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;

35



- 24 -

- Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamat oder -allophanat; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US 3 479 328, US 3 674 838, US 4 126 747, US 4 279 833 oder US 4 340 497 beschrieben;
- 5 • Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether.

Als hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindungen mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung sind zu nennen:

- Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie z.B. 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -(meth)acrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -onomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoltaconat;
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B.  $\epsilon$ -Caprolacton, und den zuvor beschriebenen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern (beispielsweise unter der Bezeichnung Töne<sup>®</sup> M 100 der Fa. DOW Chemicals erhältlich);
- ungesättigte Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
- Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic<sup>®</sup>-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic<sup>®</sup>-Säure, umgesetzt wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die emulgatorfreie Mikrogeldispersion dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Vernetzung stammende Reaktionsmischung anschließend einer Emulsionspolymerisation

mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, unterzogen wird.

Diese Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung ist besonders bevorzugt hydroxylgruppenhaltig.

5

Ein solches in Dispersion vorliegende emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition vollständig vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogels ist aber nicht vernetzt. Eine Vernetzung der äußeren Schale erfolgt bei Verwendung einer Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung erst unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen.

10

Eine Teilvernetzung im fertigen Lack über die äußere Schale ist nur gewährleistet, wenn eine hydroxylgruppenhaltige Monomerverbindung mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet wird.

15

Entsprechend dieser Ausführungsform nimmt die polymerisierte Monomermischung nicht an der Vernetzung zum Mikrogel teil.

Darüber hinaus zeigt eine dieser emulgatorfreien Mikrogeldispersion enthaltende Beschichtungszusammensetzung eine so ausgezeichnete Haftung, dass sie auch in als kritisch geltenden Mehrschichtlackierungen, insbesondere in Verbindung mit Pulverlacken, in der Automobilserienlackierung eingesetzt werden kann.

20

Bei den zuvor beschriebenen Core/Shell-Polymeren bzw. Mikrogele werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform nur solche Monomere mit mindestens einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung verwendet, die keine Hydroxylgruppen enthalten.

25

Die Verwendung einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen verstärkt überraschenderweise diese positive Haftungseigenschaft nochmals.

30

Ein solches in Dispersion vorliegendes emulgatorfreies Mikrogel liegt in einer Core/Shell-Struktur vor. Dabei ist der innere Bereich entsprechend der zuvor gegebenen Definition vollständig vernetzt. Der äußere Bereich dieses Core/Shell-Mikrogels ist ebenfalls nicht vernetzt. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Core/Shell-Polymer kann unter Einbrennbedingungen für die Herstellung entsprechender Mehrschichtlackierungen keine Vernetzung der äußeren Schale erfolgen.

35

Entsprechend dieser Ausführungsform ist sichergestellt, dass das Emulsionspolymerisat an der Vernetzung während der Filmbildung nicht teilnehmen kann. Hierdurch

wird eine ausgezeichnete Haftung auf Kunststoffsubstrate erzielt, auch in Verbindung mit Pulverlacken.

Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in entsprechenden Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter entsprechenden Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, die zur Vernetzung, nicht aber zur Geleierung der Mikrogele dispersion führen.

Dabei wird die Orientierung der Effektpigmente bei Verwendung von emulgatorfreien Mikrogele dispersionen entsprechend dieser Ausführungsform in wässrigen Metallbasislacken deutlich verbessert.

Diese Umsetzung weist methodisch gesehen keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators.

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilyl ether oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Bevorzugt werden wasserunlösliche Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt.

Eine Möglichkeit ist die Polymerisationsinitiation durch ein Redoxsystem. Dieses in der Emulsionspolymerisationstechnik gut bekannte Verfahren nutzt die Tatsache aus, dass Hydroperoxide durch geeignete Reduktionsmittel schon bei sehr niedrigen Temperaturen zum radikalischen Zerfall angeregt werden.

Geeignete Reduktionsmittel sind beispielsweise Natriummetabisulfit oder dessen Formaldehydanlagerungsprodukt (Na-Hydroxymethansulfinat). Sehr gut geeignet ist auch Isoascorbinsäure. Besonders vorteilhaft ist die Kombination aus tert.-Butylhydroperoxid, (Iso)ascorbinsäure und Eisen(II)sulfat.

Die Verwendung dieser Mischung hat den Vorteil, dass die Polymerisation bei Raumtemperatur gestartet werden kann.

In den Lösungen oder den wässrigen Emulsionen werden dann die entsprechenden Monomeren mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Temperaturen von 30 bis 95 °C, vorzugsweise 80 bis 95 °C, und bei Verwendung von Re-

doxsystemen bei Temperaturen von 35 bis 90 °C polymerisiert. Bei Arbeiten unter Überdruck kann die Emulsionspolymerisation auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden.

Gleiches gilt für die Lösungspolymerisation, wenn höhersiedende organische Löse-  
mittel und/oder Überdruck angewandt wird.

Es ist bevorzugt, dass mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1 bis 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig umgesetzt" soll bedeuten, dass vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, dass es aber auch möglich ist, dass ein geringer Restmonomeregehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Als Reaktoren für die Pfropfmischpolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 10 71 241 B1, den Patentanmeldungen EP 0 498 583 A1 oder DE 198 28 742 A1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

Die zuvor beschriebene emulgatorfreie Mikrogeldispersion eignet sich erfindungsgemäß besonders zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere in der Automobilindustrie.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung der emulgatorfreien Mikrogeldispersion in der farbgebenden Beschichtungszusammensetzung, d.h. in einem Basislack.

Die besten Ergebnisse in bezug auf rheologische, mechanische und optische Eigenschaften werden erzielt, wenn der Anteil an Mikrogel, bezogen auf den Festkörper der daraus erhältlichen Schicht, zwischen 20 und 85 %, vorzugsweise zwischen 20 und 65 %, liegt.

Auch ist überraschend, dass die erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogeldispersionen neben den üblichen Schichtsilikaten in wasserverdünnbaren Basislacken einge-

setzt werden können. In diesem Fall zeigen die daraus resultierenden Lackfilme keine unzureichende Schwitzwasserbeständigkeit.

Für die erfindungsgemäße Verwendung kann die Mehrschichtlackierung aus drei voneinander verschiedenen Schichten bestehen, d.h. aus

- 1) einer ersten, auf dem elektrisch leitfähigen Substrat befindlichen Schicht aus einem elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsmittel;
- 2) einer zweiten, farbgebenden Schicht, erhältlich aus einer wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzung, die die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthält; und
- 3) einer dritten Schicht aus einem Klarlack.

Bei dieser Mehrschichtlackierung aus insbesondere nur drei voneinander unterschiedlichen Schichten ist hervorzuheben, dass die resultierende Mehrschichtlackierung auch eine ausreichende Steinschlagbeständigkeit aufweist, die auf die besonderen Eigenschaften des das emulgatorfreie Mikrogel der vorliegenden Erfindung enthaltende wasserverdünnbaren Basislacks zurückzuführen ist.

Ebenso ist es möglich, dass die Mehrschichtlackierung aus vier voneinander verschiedenen Schichten bestehen, d.h. aus

- 1) einer ersten, auf dem elektrisch leitfähigen Substrat befindlichen Schicht aus einem elektrophoretisch abgeschiedenen Überzugsmittel;
- 2) einer zweiten Schicht aus einer Grundierung oder einem Füller;
- 3) einer dritten, farbgebenden Schicht, erhältlich aus einer wasserverdünnbaren Beschichtungszusammensetzung, die die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthält; und
- 4) einer vierten Schicht aus einem Klarlack.

Ein Vorteil in diesem Vierschichtaufbau ist, dass die ausgehärtete farbgebende Schicht die Steinschlagschutzeigenschaften der Füllerschicht noch weiter positiv beeinflusst.

Durch die Verwendung des erfindungsgemäßen, emulgatorfreien Mikrogels kann eine bezogen auf herkömmliche Basislacke - wesentlich höhere Schichtdicke erreicht werden. Die Dicke der ausgehärteten, aus einer die erfindungsgemäße emulgatorfreie Mikrogeldispersion enthaltenden Beschichtungszusammensetzung hergestellten Schicht kann zwischen 15 und 55 µm liegen.

Bei den elektrophoretisch abzuschcheidenden Überzugsmitteln handelt es sich um wäßrige Beschichtungszusammensetzungen mit einem Festkörper von etwa 10 bis 20

Gew.-%, die üblicherweise Bindemittel, ionische oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie Pigmente und weitere übliche Additive enthalten.

Beispiele für solche Elektrotauchlacke sind in DE 28 24 418 A1, DE 33 24 211 A1, EP 0 082 291, EP 0 178 531, EP 0 227 975, EP 0 234 395, EP 0 245 786, EP 0 261 385, EP 0 310 971, EP 0 333 327, EP 0 414 199, EP 0 456 270, EP 0 476 514 und US 3 922 253 beschrieben.

Die Klarlackschicht, die bei einer Mehrschichtlackierung für Automobile über der farbgebenden Basislackschicht angeordnet ist, kann erhalten werden durch Aufbringen und Einbrennen einer üblichen, lösemittelhaltigen oder wäßrigen Klarlackzusammensetzung, die als Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung vorliegt und ein oder mehrere Basisharze als filmbildende Bindemittel enthält. Sofern die Bindemittel nicht selbstvernetzend sind, kann die Klarlackzusammensetzung gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Als filmbildende Bindemittel (Basisharze) können beispielsweise Polyester-, Polyurethan- und/oder Poly(meth)acrylatharze verwendet werden.

Neben den chemisch vernetzenden Bindemitteln sowie gegebenenfalls Vernetzern können diese Klarlacke lackübliche Hilfsstoffe, wie z.B. Katalysatoren, Verlaufsmittel und Lichtschutzmittel enthalten.

Beispiele für lösemittelhaltige Klarlackzusammensetzungen in Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung sind in DE 38 26 693 A1, DE 40 17 075 A1, DE 41 24 167 A1, DE 41 33 704 A1, DE 42 04 518 A1, DE 42 04 611 A1, EP 0 257 513, EP 0 408 858, EP 0 523 267 und EP 0 557 822 beschrieben.

Beispiele für wässrige Klarlackzusammensetzungen in Einkomponenten- oder Zweikomponentenmischung sind in DE 39 10 829 A1, DE 40 09 931 A1, DE 40 09 932 A1, DE 41 01 696 A1, DE 41 32 430 A1, DE 41 34 290 A1, DE 42 03 510 A1, EP 0 365 098, EP 0 365 775, EP 0 469 079 und EP 0 546 640, insbesondere in der DE 44 19 216 A1 und DE 44 42 518 A1, beschrieben.

Auch kann die Klarlackschicht aus einem Pulverklarlack oder einer Pulverklarlackslurry hergestellt werden.

In bezug auf den Pulverklarlack oder die Pulverklarlackslurry wird auf die DE 42 22 194 A1, DE 42 27 580 A1, EP 0 509 392, EP 0 509 393, EP 0 522 648, EP 0 544 206, EP 0 555 705, EP 0 652 265, EP 0 666 779 sowie auf die EP 0 714 958 verwiesen.

Es ist aber auch möglich, die erfindungsgemäße Mikrogeldispersion in eine nicht wässrige Phase zu überführen und in lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

Um zu Mikrogelen in nicht wässriger Phase zu gelangen, muss den erfindungsgemäßen, in wässriger Phase vorliegenden Mikrogelen das Wasser entzogen werden.

Dies kann durch jedes bekannte Verfahren, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, geschehen.

Nach dem Wasserentzug kann das erfindungsgemäße Mikrogel in Pulverform oder als harzartige Masse vorliegen.

Gemäß einer bevorzugten Variante wird das in wässriger Phase vorliegende Mikrogel in eine flüssige organische Phase überführt. Dies kann durch eine azeotrope Destillation geschehen. Hierbei kann man so verfahren, dass die wässrige, emulgatorfreie Mikrogeldispersion bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in einen Reaktor gegeben wird, der ein Schleppmittel, d.h. ein Lösemittel oder ein Gemisch mehrerer Lösemittel, von denen mindestens eines ein Azeotrop mit Wasser bildet, enthält.

Der Reaktor ist mit einer geeigneten Kondensierungsvorrichtung und einem Wasserabscheider mit Rücklauf zum Reaktor ausgestattet. Nach Erreichen der Siedetemperatur des Azeotropes steigt die gasförmige azeotrope Phase (d.h. Schleppmittel und Wasser) in die Kondensierungsvorrichtung auf. Dort kondensiert das Azeotrop und läuft von dort in den Wasserabscheider. Im Wasserabscheider erfolgt eine Phasentrennung zwischen dem Schleppmittel und dem Wasser. Bei einer kontinuierlich durchgeführten azeotropen Destillation fließt das Schleppmittel wieder zurück in den Reaktor, so dass nur geringe Mengen an Schleppmittel eingesetzt werden müssen. Das aus dem Wasserabscheider erhaltene Wasser ist frei von organischen Bestandteilen und kann erneut zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Mikrogeldispersion eingesetzt werden.

Das Schleppmittel kann aus der Gruppe von Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methylamylketon, Pentanol, Hexanol oder Ethylhexanol ausgewählt sein.

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, dass das Schleppmittel nach erfolgter Überführung in die organische Phase dort verbleibt und für die Verwendung lösemittelhaltiger Beschichtungszusammensetzungen von Vorteil ist. Hinsichtlich der weiteren Verwendung dieser in organischer Phase vorliegenden Mikrogele zur Herstellung von lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen handelt es sich bei den genannten Schleppmitteln um geeignete Lösemittel.

Dieses Verfahren zeichnet sich aufgrund der gleichzeitigen Wiederverwendung des Schleppmittels und des anfallenden Wassers ohne zusätzliche Verfahrensschritte durch ein außerordentliches Maß an Umweltverträglichkeit aus, da keine zu entsorgende Nebenprodukte entstehen, die im Vergleich mit bekannten Herstellungsverfahren in großen Mengen anfallen.

In einer besonderen Form der azeotropen Destillation wird diese dergestalt durchgeführt, dass die wässrige, emulgatorfreie Mikrogele dispersion in ein Gemisch eines Schleppmittels und einem hochsiedenden, organischen Lösemittel gegeben wird.

5 Dieses hochsiedende, organische Lösemittel verhindert während der Überführung in die organische Phase ein Anbacken der Mikrogele an der Wand des Reaktors.

Das hochsiedende Lösemittel kann aus der Gruppe der Glykolester, wie z.B. Butylglykolacetat und/oder Butyldiglykolacetat ausgewählt sein.

10 Wie im Falle des Schleppmittels handelt es sich bei dem hochsiedenden Lösemittel ebenfalls um eine für eine lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzung übliche Komponente.

Das auf diese Weise erhältliche Mikrogel kann insbesondere für lösemittelhaltige Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden.

15 Eine bevorzugte Verwendungsform der Erfindung ist der Einsatz in lösemittelhaltigen Basislacken, insbesondere Effektbasislacken und Klarlacken, für die Decklackierung bzw. Lackierung von Automobilen.

20 Dieses in organischer Phase vorliegende Mikrogel verleiht diesen lösemittelhaltigen Beschichtungszusammensetzungen ebenfalls ein ausgezeichnetes Applikationsverhalten und hervorragende dekorative Eigenschaften, die sich beispielsweise anhand eines ausgeprägten Metalleffekts, einer sehr guten Resistenz gegen Ablaufen in der Vertikalen (SCA - Sagging Control Agent), Wolkenfreiheit, Resistenz gegen Wiederanlösen durch Klarlack, gute Schleifriefenabdeckung und der Erfüllung der in der Automobilindustrie üblichen Eigenschaftsvorgaben zeigen.

25 Die Mikrogele können ebenso gut für die Herstellung von lösemittelhaltigen Klarlacken, Coll-Coatingzusammensetzungen und Einbrennlacken für industrielle Anwendungen sowie Anstrichfarben für den Bautensektor verwendet werden.

30 Eine weitere Besonderheit dieses Mikrogeles liegt in seiner hohen Scherbeständigkeit. Diese Eigenschaft ermöglicht erstmals eine Verwendung solcher Mikrogele zur Herstellung von Pigmentzubereitungen, insbesondere als Anreiemittel für Tönpasten. Hierdurch wird erreicht, dass die so hergestellten Tönpasten einen hohen Pigmentgehalt bei gleichzeitig niedriger Viskosität aufweisen.



123/02008  
11. Oktober 2002

## Patentansprüche

- 1.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer
  - mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen;
  - mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom;
  - im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und
  - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppeaufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.
- 2.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer
  - mindestens drei verkappte NCO-Gruppen;
  - mindestens zwei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen aktiven Wasserstoffatom;
  - im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und
  - mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppeaufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren.
- 3.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 70 % der Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom unter Bildung von Polyharnstoffbindungen umgesetzt sind.
- 4.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe ist.

N212202102008-1011-Ansprüche02008/0  
Nr. 11.10.2002

- 5.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymer
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 2.000;
  - eine Säurezahl zwischen 10 und 30 mg KOH/g;
  - als Hartsegment mindestens ein aus einem Diisocyanat stammendes Segment aufweist.
- 6.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Triol 3 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist und vorzugsweise Trimethylolpropan ist.
- 7.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol 3 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und vorzugsweise Di-Trimethylolpropan ist.
- 8.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare und/oder verzweigte Polyesterpolyol aus der Polykondensation einer Polycarbonsäure mit mindestens einem Diol oder Polyol erhältlich ist.
- 9.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das lineare oder verzweigte Polyesterpolyol ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 300 und 4.000 und eine Hydroxylzahl zwischen 28 und 580 aufweist.
- 10.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die verkappten NCO-Gruppen gleich oder verschieden sind und aus der Umsetzung eines Diisocyanats wie 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan) (4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Desmodur W); Hexamethylen-diisocyanat (HMDI, 1,6-Diisocyanatohexan, Desmodur H), Isophorondiisocyanat (IPDI, 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CHDI, trans,-trans-1,4-Diisocyanatocyclohexan), insbesondere 1,3-Bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzol (TMXDI, m-Tetramethylxylendiisocyanat), mit einem Verkappungsmittel, insbesondere mit Methylethylketoxim, stammen.
- 11.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Anionenbildung befähigte Gruppe aus Dimethylolpropionsäure, 9,10-Dihydroxystearinsäure und/oder aus einem Polyesterpolyol mit mindestens einer zur Anionenbildung befähigten Gruppe stammt.

- 12.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Präpolymers bei höchstens 10.000, vorzugsweise zwischen 3.000 und 7.000, liegt.
- 13.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mikrogel eine Säurezahl zwischen 10 und 30 mg KOH/g aufweist.
- 14.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung in Gegenwart eines zusätzlichen Polymeren mit einer OH-Zahl zwischen 30 und 400 und einer Säurezahl zwischen 1 und 150 durchgeführt wird, ausgewählt aus der Gruppe der Polyacrylate, Polyester und Polyurethane.
- 15.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung zusammen mit einer Emulsionspolymerisation durchgeführt, unter Verwendung
- mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, und
  - mindestens einer hydroxylgruppenhaltigen Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 16.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Vernetzung stammende Reaktionsmischung anschließend einer Emulsionspolymerisation mindestens einer Monomerverbindung, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält, und insbesondere mindestens ein Hydroxylgruppe aufweist, unterzogen wird.
- 17.) Emulgatorfreie Mikrogeldispersion nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Emulsionspolymerisation in Gegenwart zusätzlich mindestens einer Monomerverbindung ohne Hydroxylgruppen durchgeführt wird, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung enthält.
- 18.) Verwendung einer emulgatorfreien Mikrogeldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere in der Automobilindustrie.
- 19.) Verwendung nach Anspruch 18 zur Herstellung eines Basislacks.

- 4 -

- 20.) Verwendung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an wasserverdünnbarem Polyurethan, bezogen auf den Festkörper der daraus erhältlichen Schicht zwischen 20 und 85 %, vorzugsweise zwischen 20 und 65 %, liegt.

123/02008  
11. Oktober 2002

## Zusammenfassung

Emulgatorfreie Mikrogeldispersion, erhältlich durch intermolekulare oder intramolekulare Vernetzung in wässrigem Medium eines Präpolymers, wobei das Präpolymer mindestens zwei verkappte NCO-Gruppen; mindestens drei Gruppen mit mindestens einem, an ein Stickstoffatom gebundenen, aktiven Wasserstoffatom; im Backbone des Präpolymers mindestens ein aus einem Triol, Polyol, linearen und/oder verzweigten Polyesterpolyol stammendes Segment; und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist und wobei bei der intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung die mindestens ein aktives Wasserstoffatom tragenden Stickstoffatome mit den blockierten NCO-Gruppen unter Bildung von Harnstoffbindungen und unter Freisetzung des Blockierungsmittels reagieren; sowie deren Verwendung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**